



#5

S/N 09/945385

PATENT

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: ROMER et al. Examiner: Unknown  
Serial No.: 09/945385 Group Art Unit: 1731  
Filed: 08/31/2001 Docket No.: 13692.3US01  
Title: METHOD AND DEVICE FOR NOZZLE-INJECTION OF GAS INTO A  
MOLTEN GLASS

## CERTIFICATE UNDER 37 CFR 1.10

'Express Mail' mailing label number: EV037643927US

Date of Deposit: 10 December 2001

I hereby certify that this paper or fee is being deposited with the United States Postal Service 'Express Mail Post Office To Addressee' service under 37 CFR 1.10 and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231.

By: 

Name: Chris Stordahl

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Dear Sir:

The Applicants enclose herewith one certified copy of a German application, Serial No.  
100 43 279.4, filed 2 September 2000, the right of priority of which is claimed under 35  
U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

MERCHANT & GOULD P.C.  
P.O. Box 2903  
Minneapolis, Minnesota 55402-0903  
(612) 332-5300

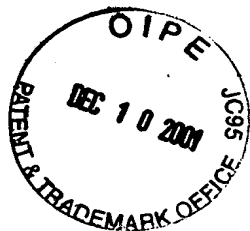
Dated: 10 December 2001

By: 

John J. Gresens

Reg. No. 33,112

JJG/kjr

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 100 43 279.4  
**Anmeldetag:** 02. September 2000  
**Anmelder/Inhaber:** Schott Glas, Mainz/DE  
**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zum Eindüsen  
von Gas in eine Glasschmelze  
**IPC:** C 03 B 5/193

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-  
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 13. September 2001  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

Method:

## Verfahren und Vorrichtung zum Eindüsen von Glas in eine Glasschmelze



5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Behandlung von Glasschmelzen. Dabei geht es insbesondere um das Eindüsen von Gas.

10 Glasschmelzen enthalten in hohem Maße gelöste Gase sowie Restblasen vom Einschmelzprozeß ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ). Um ein blasenfreies Produkt zu erhalten, müssen die Gase ausgetrieben werden. Man bezeichnet diesen Prozeßschritt auch als Läuterung.

15 Üblicherweise werden zur Läuterung chemische Substanzen zugesetzt, die sich bei Temperaturerhöhung selbst zersetzen und Gase freisetzen. Diese freigesetzten Gase haben eine Art Spülwirkung für die Schmelze, indem sie vorhandene kleine Blasen aufblähen, deren Aufstiegsgeschwindigkeit beschleunigen und beim Aufsteigen weitere, in der Schmelze noch gelöste Gase aufsammeln und auswaschen. Neben solchen chemischen  
20 Läuterungsverfahren kann man sich auch eine physikalische Läuterung durch direktes Einblasen von Gasen vorstellen.

25 Eine Maßnahme zum Reinigen von Glasschmelzen besteht in dem Einleiten gewisser Gase in einem sogenannten Bubbling-Prozeß. Als Bubbling-Gas kommt vor allem Sauerstoff in Form von  $\text{O}_2$  in Betracht. Dieses hat sich als besonders geeignet erwiesen, da es nach der Phase der Läuterung von der Schmelze resorbiert werden kann. Dabei nimmt die physikalische Löslichkeit für diese Gasart mit sinkender Temperatur zu. Günstig verhält sich beim Abstehen auch die chemische Löslichkeit durch polyvalente Ionen wie Arsenoxid, Antimonoxid aber auch zum Beispiel Eisenoxid.

30 Der Reinigungsprozeß durch Bubbling beruht auf den folgenden Grundlagen:

5 Sauerstoff, der in Form einer Bubblingblase in die Schmelze eingeleitet wird, besitzt einen Partialdruck von etwas mehr als ca. einem bar. Dieser Druck ergibt sich aus dem Atmosphärendruck und dem hydrostatischen Druck der Schmelze, der auf die Blase wirkt. Alle anderen Partialdrücke von anderen Gasen sind in der Blase zu Beginn gleich Null, da sich keine Fremdgase in der Blase befinden. Die Partialdrücke der in der Schmelze gelösten Gase ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$ ) sind in jedem Falle größer als in der Blase.

10 Um dieses Druckgefälle auszugleichen tauschen sich der Sauerstoff in den Blasen mit den in der Schmelze befindlichen Gasen aus. Folglich tritt  $\text{O}_2$  aus der Blase in die Schmelze,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{H}_2\text{O}$  diffundieren aus der Schmelze in die Blase. Die Schmelze verarmt an Fremdgasen. Zudem werden kleine Blasen aus dem Einschmelzvorgang von den Bubblingblasen aufgesammelt oder sogar von der gasarmen Schmelze im Abstehbereich  
15 resorbiert.

Beim Bubbling-Prozeß wird die Schmelze somit geringfügig mit  $\text{O}_2$  angereichert, während sie gleichzeitig bezüglich aller anderen Gase signifikant verarmt.

20

Der Bubbling-Prozeß findet sowohl bei Schmelzwannen als auch bei Läutergefäßen Anwendung. Nur beispielsweise wird auf DE 199 35 686 A1 verwiesen. Stand der Technik ist das kontinuierliche Einleiten von Gasen durch Düsen mit einem Durchmesser der Düsenöffnung von 1 - 5 mm. Die  
25 sich ausbildenden Bubblingblasen haben einen Durchmesser von ca. 10 cm und sind aufgrund des schnellen Aufsteigens und der geringen Oberfläche relativ zum Gasvolumen ungeeignet zum effektiven Gasaustausch.

30 Je größer die gesamte Blasenoberfläche in der Schmelze ist, desto schneller beziehungsweise intensiver erfolgt die Gasdiffusion aus der einzelnen Sauerstoffblase. Die Fremdgase  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  können schneller aus

der Schmelze in die Blase diffundieren. Besonders bei Einschmelzwannen spielt die Zeitdauer eine erhebliche Rolle. Bei gleicher Volumeneinheit des eingeleiteten Bubbling-Gases haben viele kleine Blasen eine wesentlich größere Oberfläche als eine große Blase. Die kleinen Blasen steigen  
5 langsamer an die Oberfläche der Schmelze, so daß eine relativ große Zeitspanne für den genannten Gasaustausch zur Verfügung steht. Es ist somit günstig, den Bubbling-Prozeß derart zu gestalten, daß kleine Blasen mit einem Durchmesser von idealerweise 1 - 10 mm aus der Düse austreten. Dies zu erreichen, ist nicht einfach. Eine Verringerung der Blasdüsenöffnung bringt  
10 keinen Erfolg. Die Blasen sollten nicht zu klein sein, weil sie sonst nicht mehr aufsteigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, mit welchen sich der Bubbling-Prozeß im Hinblick auf eine  
15 intensivere und schnellere Entfernung von Fremdgase aus Glasschmelzen erreichen läßt.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche gelöst.

Demgemäß werden Maßnahmen getroffen, um Bubbling-Gas bei  
20 diskontinuierlichem Durchsatz in die heiße Schmelze einzuleiten. Dabei bedeutet die Ausdrucksweise "diskontinuierlich" nicht unbedingt, daß der Durchsatz völlig abreißt. So können beispielsweise Phasen aufeinanderfolgen, in denen der Durchsatz hoch ist, unmittelbar gefolgt von Phasen, in denen er gering ist. Auch muß der Durchsatz während einer Phase nicht konstant sein.  
25 Er kann beispielsweise anschwellen und wieder abnehmen.

Die Erfinder haben folgendes erkannt:

Bei dem erfindungsgemäßen Bubbling entsteht ein plötzlicher Druckanstieg,  
30 und darauf folgend ein scharfer Druckabfall. Dies hat einen kleinen Unterdruck des Gases auf seinem Wege zwischen der Pulsationseinrichtung -

beispielsweise einem Zwei-Wege-Ventil - und der Austrittsdüse zur Folge. Der genannte Unterdruck bewirkt, daß die Gasblase, die gerade aus der Düsenöffnung in die Schmelze übertritt, kurzfristig wieder etwas zurückgesaugt wird. Auf diese Weise entsteht eine scharfe Abreißkante. Die Blase wird somit an der Düsenaustrittskante sauber abgetrennt. Beim erfindungsgemäßen gepulsten Bubbling werden die Blasen an der Düsenaustrittskante zu kleinen und kleinsten Blasen gestückelt. Aufgrund der Kleinheit haben die Blasen eine relativ große Oberfläche, bezogen auf das Blasenvolumen. Sie sind somit in ihrer Summe dazu geeignet, relativ große Mengen von Fremdgasen aufzunehmen. Dieses günstige Verhalten wird verstärkt durch die geringe Steiggeschwindigkeit kleiner Blasen in der Schmelze und damit durch deren hohe Verweilzeit.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnung näher erläutert. Darin ist im einzelnen folgendes dargestellt:

Figur 1 zeigt eine Anlage zum Erschmelzen, Läutern und Konditionieren von Glas in einer schematischen Darstellung.

Fig. 2a, zeigen einen erfindungsgemäßen Rührer, über den Gase  
Fig. 2b eingeleitet werden können.

Figur 3 zeigt ein Einleitrohr zum Einleiten O<sub>2</sub> in eine Schmelze.

Fig. 4 - 7 sind Diagramme, die den Pulsationsverlauf veranschaulichen.

Die in Figur 1 gezeigte Anlage umfaßt eine Einschmelzwanne A, einen Bubblingbereich B, einen Abstehbereich C, und eine Homogenisiereinrichtung F.

5

10

15

20

25

30

In den Schmelztiegel A werden in üblicher Weise sogenanntes Gemenge oder Glasscherben oder beides eingetragen und erschmolzen. Die Schmelze wird sodann mittels einer Rinne 1 zum Bubblingbereich B überführt, und von dort über eine Rinne C zur Rührvorrichtung D. Der Bubblingbereich B dient dem Auswaschen von Fremdgasen durch Einleiten von  $O_2$ . Die Bubblingeinleitung umfaßt einen Rührer 4. Der Rührer umfaßt einen Rührerschaft 4.1. Am unteren Ende des Rührerschaftes befinden sich vier Flügel 4.2. Der Rührerschaft 4.1 ist als Leitung ausgeführt, dessen oberes Gewinde einen Anschluß zum Zuführen von  $O_2$  aufweist. Die Leitung der Verbindung setzt sich fort zu den Flügeln 4.2, und von dort zu jeweils einer Düse 4.3. Die Düsen 4.3 sind nach oben gerichtet, so daß auch das  $O_2$ -Gas in der Schmelze nach oben aufsteigt. Es ist auch möglich, die Düsen nach unten oder nach der Seite hin zu richten. Das Gas kann bei einer solchen Vorrichtung auch über Bodendüsen eingeleitet werden.

Der Rührer beziehungsweise die Bodendüsen bestehen aus Platin.

Zwischen dem Gasanschluß und den Platindüsen befindet sich ein hier nicht gezeigtes Zwei-Wege-Ventil mit einer zugehörigen Steuerung. Die Steuerung sorgt für ein Öffnen und Schließen des Ventils. Die Öffnungszeit beträgt im vorliegenden Falle 40 ms. Die Zeitspanne zwischen zwei Öffnungsvorgängen beträgt nur wenige Millisekunden. Der Durchsatz des  $O_2$ -Gases läßt sich regeln, desgleichen die Taktzeit, somit die Frequenz, mit der das Ventil angesteuert wird.

Die Blasengröße hängt direkt vom Vordruck des Gases ab. Je höher der Druck, desto größer werden die Blasen. Dies ist logisch, da bei gleicher Öffnungszeit des Ventils bei höherem Druck eine größere Gasmenge durch das System fließt, als bei einem niedrigeren Druck. Auch die Taktzeit der Steuereinheit spielt eine Rolle. Während der inaktiven Zeit des Systems (kein Gasdurchfluß, da das Ventil geschlossen ist) entweicht das Gas aus der Düse,

5 was zuvor eingespeist worden ist. Ist die Taktzeit so bemessen, daß nicht alles Gas in die Flüssigkeit gelangen konnte, sondern sich zum Teil noch in der Leitung zwischen Ventil und Düse befindet, während sich das Ventil erneut öffnet und neues Gas hinzuströmt, entsteht ein Überdruck. Der sorgt dafür, daß das Gas jetzt viel heftiger aus der Düse gedrückt wird. Folglich entstehen größere Blasen. Ist die Zeit, die das Gas benötigt, um den Vordruck abzubauen, weil es in die Flüssigkeit entwichen ist, überschritten, spielt der Zeitraum für den Blasendurchmesser dann keine Rolle mehr.

10 Versuche haben erwiesen, daß durch ein intensives Bubbling eine wesentlich höhere Läuterqualität erzielt wird, als bei einem Bubbling auf konventionelle Weise.

15 Das in Figur 3 gezeigte Einleitrohr 5 dient wiederum dem Einleiten von O<sub>2</sub>-Gas oder einem anderen geeigneten Läutergas. Das Einleitrohr 5 hat die Gestalt eines umgekehrten Spazierstocks. Der Anschluß zum Einleiten des Gases befindet sich wiederum oben, und der Auslaß unten. Das Einleitrohr ist zusammengesetzt aus einem gradlinigen Abschnitt 5.1, einem Krümmer 5.2 sowie einem Düsenkörper 5.3. Der Düsenkörper 5.3 weist eine  
20 Zentralbohrung mit einer lichten Weite von 0,1 mm auf. Das Gas tritt somit in Richtung nach oben aus.

25 Dem Einleitrohr 5 ist wiederum eine Pulsationseinrichtung zugeordnet, die hier nicht dargestellt ist. Diese sorgt für ein pulsierendes Abgeben des Gases aus dem Düsenkörper 5.3. Das Einleitrohr besteht wiederum aus Platin, insbesondere der Düsenkörper.

Einleitrohre der beschriebenen Art können sowohl dem Schmelztiegel A, als auch dem Läutertiegel B zugeordnet werden.

Die Figuren 4 bis 7 sind Diagramme, in denen jeweils der Durchsatz an  $O_2$ -Gas über der Zeit dargestellt ist.

5 Dabei zeigt Figur 4 aneinandergereihte Kuppen von Sinuskurven. Die Pulsation gemäß Figur 5 hat einen zackenförmigen Verlauf. Bei dem Verlauf gemäß Figur 6 werden Gasquanten in gleichmäßigen Schüben - das heißt bei gleichen Zeitspannen und gleich großen Amplituden - in die Schmelze eingespeist. Die Pulsation gemäß Figur 7 zeigt einen starkt abgehackten Charakter. Die einzelnen Impulse haben einen plötzlich stark ansteigenden und ebenso plötzlich stark abfallenden Verlauf, so daß sich im wesentlichen schlanke Rechtecke ergeben.

10

Ganz allgemein braucht man steile Druckflanken, um ein Abreißen der Blasen sicherzustellen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze,  
gekennzeichnet durch die folgenden Merkmale:
  - 5 1.1 der Gasstrom wird bei zeitlich gepulstem Durchsatz in die Schmelze  
eingeleitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Gasstrom zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsationen  
unterbrochen wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der  
Durchsatz während der einzelnen Pulsationsphasen anschwellend und  
abschwellend verläuft.
- 15 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Dauer einer Pulsation zwischen 10 ms und 10 s beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer  
20 einer Pulsation geringer als 1 s ist.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch  
die folgenden Merkmale:
  - 6.1 die Schmelze wird durch Spülen mit O<sub>2</sub>-Gas von Fremdgasen befreit;
  - 25 6.2 den eingeleiteten Gasblasen wird durch Druckschwankungen ein  
großes Oberflächen-Volumen-Verhältnis gegeben, um die  
Bubblinggasmenge zu minimieren und die Fremdgas-Austreibung zu  
maximieren.
- 30 7. Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens nach einem der  
Ansprüche 1 bis 6;

- 7.1 mit einem Behälter zum Aufnehmen einer Glasschmelze;
- 7.2 mit einer Leitung, die ein Eintrittsende zum Zuführen eines Gases sowie ein Austrittsende zum Einleiten des Gases in die Glasschmelze aufweist;
- 5 7.3 es ist eine Pulsationseinrichtung zum pulsierenden Abgeben des Gases vorgesehen.
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulsationseinrichtung ein getaktetes Ventil umfaßt.
- 10 9. Vorrichtung nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Leitung Bestandteil eines Rührers 4 ist.
- 15 10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Rührer 4 aus Platin besteht.
11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter eine Schmelzwanne A ist.
- 20 12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter ein Bubblinggefäß B ist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Behälter ein Rührbehälter ist.

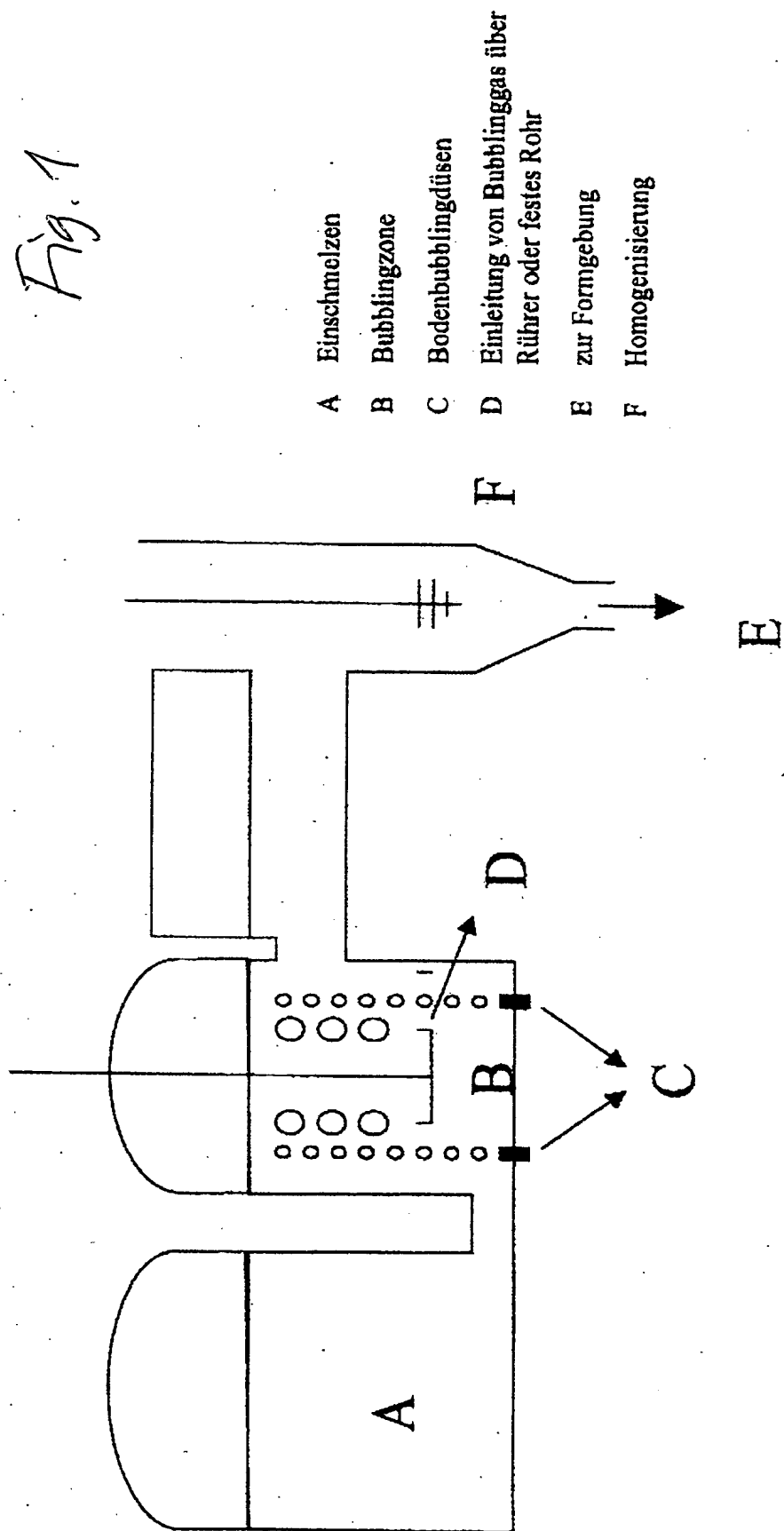
## Verfahren und Vorrichtung zum Eindüsen von Glas in eine Glasschmelze

### Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren beziehungsweise eine Vorrichtung zum Eindüsen von Gas in eine Glasschmelze.

Gemäß der Erfindung wird Gas bei zeitlich gepulstem Durchsatz in die Schmelze eingeleitet.

Fig. 1



A Einschmelzen

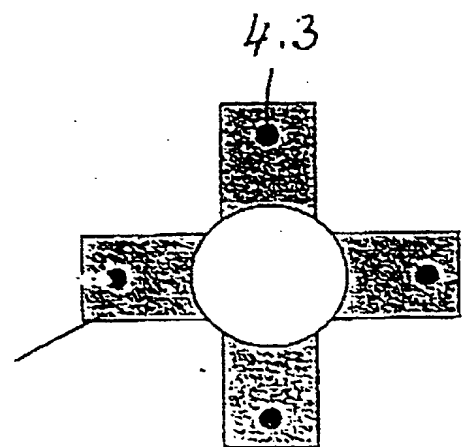
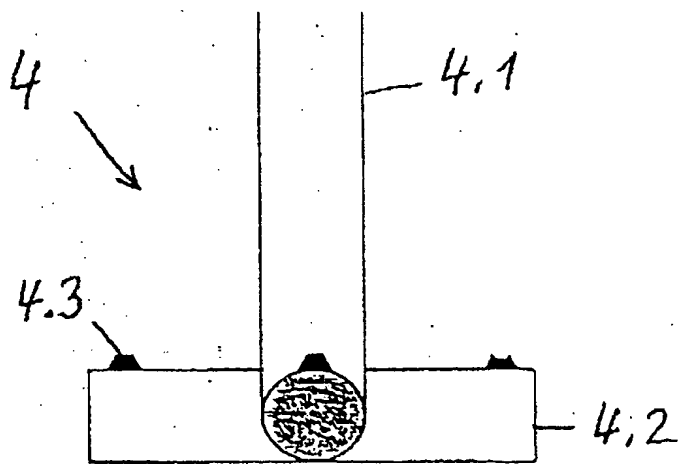
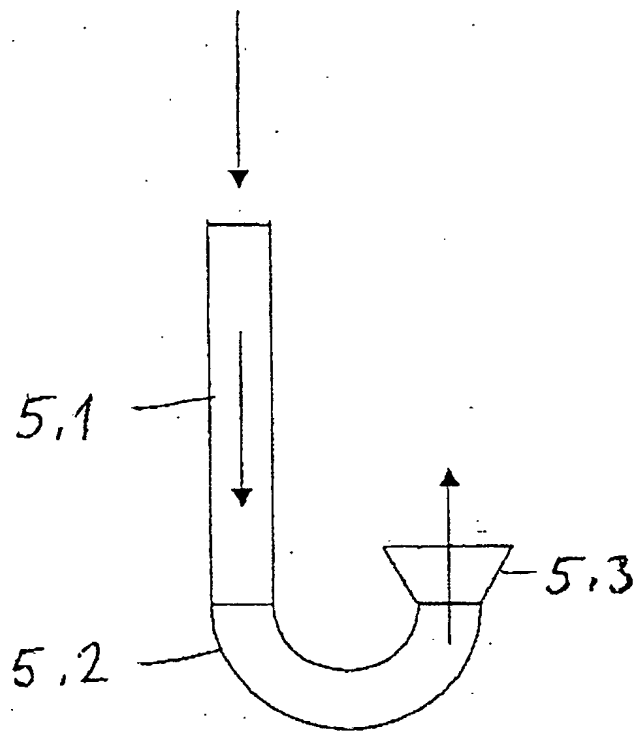
B Bubblingzone

C Bodenbubblingdüsen

D Einleitung von Bubblinggas über  
Rührer oder festes Rohr

E zur Formgebung

F Homogenisierung



$[g/s]$

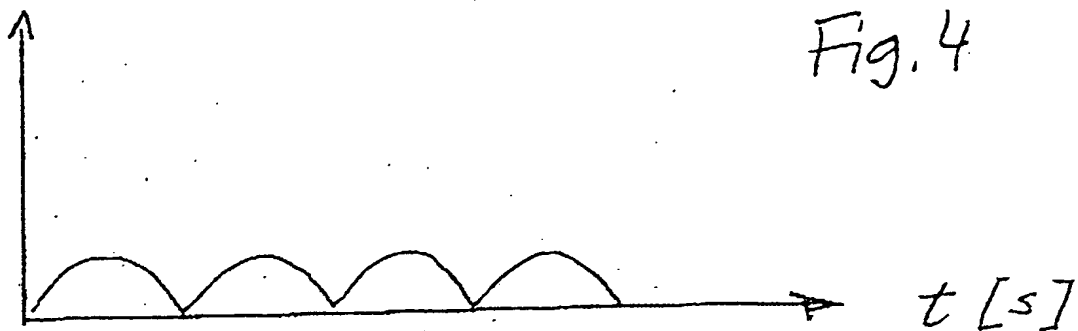


Fig. 4

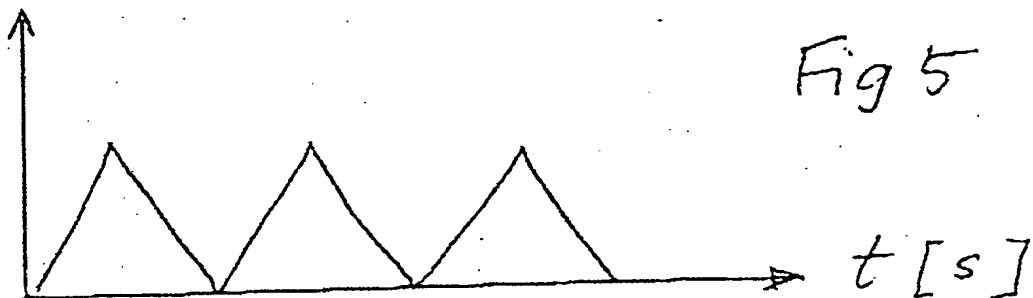


Fig 5

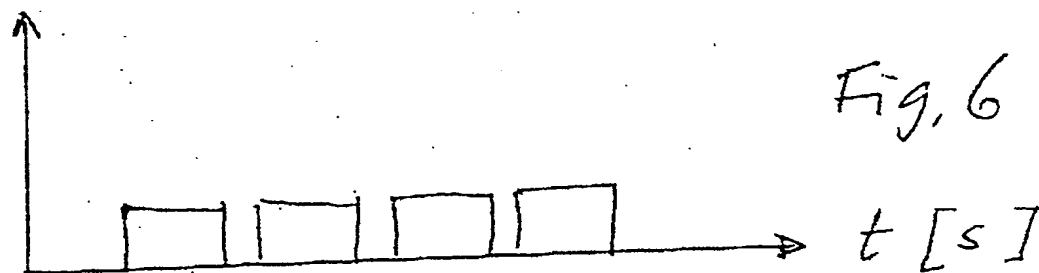


Fig. 6

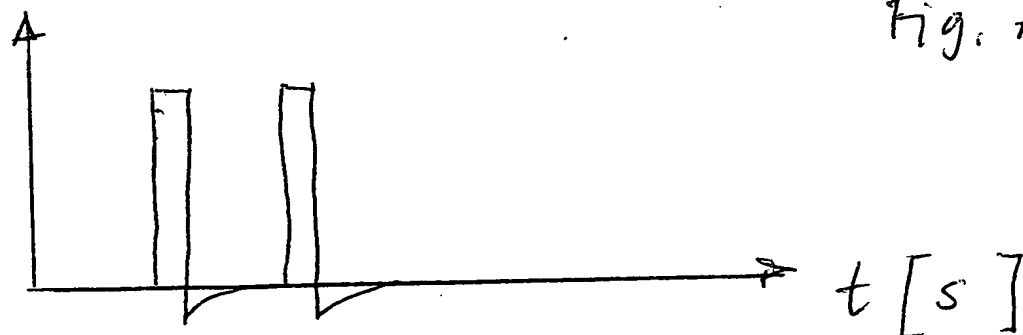


Fig. 7